

Docket No.: M&N-IT-460

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : KLAUS ELIAN ET AL.  
Filed : CONCURRENTLY HERewith  
Title : POLYMERIZABLE COMPOSITION, POLYMER, RESIST, AND  
PROCESS FOR ELECTRON BEAM LITHOGRAPHY

CLAIM FOR PRIORITY

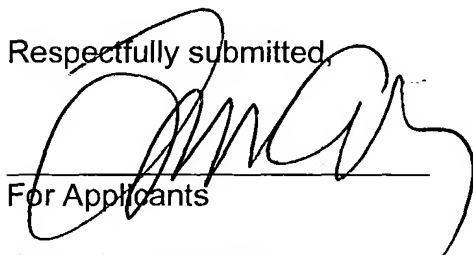
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Claim is hereby made for a right of priority under Title 35, U.S. Code, Section 119,  
based upon the German Patent Application 102 34 527.9, filed July 25, 2002.

A certified copy of the above-mentioned foreign patent application is being submitted  
herewith.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
For Applicants

LAURENCE A. GREENBERG  
REG. NO. 29,308

Date: July 25, 2003

Lerner and Greenberg, P.A.  
Post Office Box 2480  
Hollywood, FL 33022-2480  
Tel: (954) 925-1100  
Fax: (954) 925-1101

/kf



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 34 527.9

**Anmeldetag:** 25. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** Infineon Technologies AG,  
München/DE

**Bezeichnung:** Polymerisierbare Zusammensetzung, Resist und  
Verfahren zur Elektronenstrahlolithographie

**IPC:** G 03 F 7/027

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 10. Juli 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**  
Im Auftrag

Agurks

## Beschreibung

Polymerisierbare Zusammensetzung, Resist und Verfahren zur Elektronenstrahlolithographie

5

Die Erfindung betrifft eine polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, einen Resist nach Anspruch 8 und ein Verfahren nach Anspruch 14.

10 In der Herstellung von Halbleiterbauelementen spielt neben der Entwicklung von immer feineren Lithographietechniken für die Waferstrukturierung auch die Entwicklung derartiger Techniken für die Maskenherstellung eine immer größere Rolle. Für die Masken, die in der Regel aus einem Quarzglassubstrat  
15 mit aufgebrachtener Chromschicht (CoG: Chrome on glass) bestehen, wird für die Strukturierung des Chroms inzwischen immer häufiger die Elektronenstrahlolithographie eingesetzt.

Dazu wird die Maske mit einem Resist (Fotolack) belackt,  
20 welcher anschließend in einem Maskenschreiber mit einem Elektronenstrahl gezielt belichtet (d.h. strukturiert) und anschließend entwickelt wird. In einem nachfolgenden Ätzschritt wird das Chrom auf der Maske an den nun nicht mehr durch den Fotolack geschützten Stellen entfernt, die  
25 Lithographiemaske ist fertig. Die bei der Herstellung der Lithographiemaske auftretenden Probleme werden im Folgenden kurz beschrieben.

Trotz eines Reduktionsfaktors von 4X oder 5X, werden die  
30 abzubildenden Strukturen auf den Masken inzwischen so klein, dass die heute bereits verwendeten Laserschreiber immer weiter durch höherauflösende Elektronenstrahlschreiber ersetzt werden müssen.

35 Durch Einführung der OPC (optical proximity correction) müssen Hilfsstrukturen in das Maskenlayout integriert werden,

die wesentlich kleiner als die abzubildenden Strukturelemente sind.

Die PSM-Technologie (Phasenschieber Masken) stellt an die  
5 Maskenfertigung besondere Ansprüche, da hier auf die Maske  
zusätzliche Schichten aufgebracht werden bzw. das Substrat  
definiert abgetragen werden muss, um die gewünschten  
Phasensprünge zu erreichen. Gleichzeitig gibt es für die PSM-  
Maskenfertigung derzeit noch keinen Prozess, mit dem beide  
10 Ebenen per Elektronenstrahlolithographie-Maskenschreiber  
geschrieben werden können. Die zweite Ebene wird bisher  
optisch geschrieben. Grund dafür ist eine mangelnde  
Ladungsableitung im Resist; durch das Beschreiben des Resists  
mit einem Elektronenstrahl wird die Maske während des  
15 Schreibvorgangs negativ aufgeladen, was allgemein als  
„Charging“ bezeichnet wird.

Bei der Phasenschiebermaskenherstellung sind zwei separate  
Lithographieschritte erforderlich, wobei im zweiten Schritt  
20 das Charging-Problem auftritt.

Im ersten Schritt wird die Chromschicht der Maske  
strukturiert, wobei durch geeignete Erdung des Maskenblanks  
im Maskenschreiber die entstehende negative elektrische  
25 Aufladung der Maske noch problemlos abgeleitet werden kann.

Im zweiten Lithographieschritt muss erneut aufgebracht  
Resist jetzt allerdings auf einer bereits unvollständigen  
(vorstrukturierten) Chromschicht elektronenbeschrieben  
30 (belichtet) werden. Aufgrund der unterbrochenen Chromschicht  
ist hier keine ganzflächige Ableitung der Ladung durch Erdung  
mehr möglich; das Maskenblank lädt sich während des  
Schreibvorganges negativ auf. Diese negative Aufladung  
beeinflusst allerdings den auf die Probe treffenden  
35 Elektronenstrahl im Maskenschreiber, der sowohl zum Schreiben  
als auch zur Justierungskontrolle nötig ist. Diese  
Beeinflussung führt zu einer unerwünschten Ablenkung und

Aufweitung des Elektronenstrahls, was besonders während des Justierens störend ist, aber auch zu unerwünschten Verzerrungen, Schreibfehlern beim Schreiben der zweiten Lithographieebene der Phasenschiebermasken führt.

5

Aus einem Artikel von M.A.Z. Hupcey, C.K. Ober (SPIE Vol. 3048, S. 100-104), ist die Verwendung einer Copolymermischung oder einer Mischung aus einem isolierenden Polymer und einem leitfähigem Polymer bekannt, mit denen das Problem des

10 Charging gelöst werden soll. Allerdings weisen diese Mischungen eine zu geringe Belichtungsempfindlichkeit auf, was zu einer unerwünschten Verlängerung der Schreibzeiten führt. Auch sind die Entwicklungsprozesse aufwendig.

15 Da die Problematik besonders den zukünftigen 75 nm node akut wird, gibt es derzeit noch keinen fixierten Lösungsansatz für die Produktion. Bekannt ist die Erprobung der Verwendung zusätzlicher, separater leitfähiger Lacke im Sinne eines Zweilagensystems. Das Maskenblank wird zunächst mit einem

20 handelsüblichen strukturierbaren Ebeam-Lack belackt, auf welchen in einem zweiten Schritt eine separate Schicht eines nichtstrukturierbaren, leitfähigen organischen Lackes aufgebracht wird, der für die notwendige Ladungsableitung dienen soll. Diese zusätzliche Lackschicht wird dann in dem

25 der Strukturierung folgenden Entwicklungsprozess zusammen mit den belichteten oder unbelichteten Teilen des Ebeam-Lackes komplett abgelöst, wodurch das Maskenblank im Anschluss nur noch die gewünschten Ebeam-Lackstrukturen enthält.

30 Dies erfordert aber neben der Belackung des Ebeam-Lackes einen zusätzlichen Belackungsschritt, welcher den Gesamtprozess verkompliziert. Grund ist die sehr aufwendige (Partikel, Uniformity, zusätzliche unerwünschte Prozesszeiten, Delay time stability Problematik) und

35 gefahrbelastete Belackung von Maskenblanks allgemein. Im Gegensatz zur Waferproduktion (runde Scheiben) sind die eckigen Maskenblanks deutlich komplizierter zu belacken,

weswegen in der Maskenproduktion generell jeder zusätzliche vermeidbare Belackungsprozess vermieden wird.

Alle bisher bekannten Ansatzmöglichkeiten zur Realisierung  
5 eines leitfähigen Lackes scheiterten an den Kriterien der hohen notwendigen Auflösung und hoher Belichtungsempfindlichkeit, so dass hier noch kein Material vorgeschlagen wurde, das den heutigen und zukünftigen Produktionsanforderungen gerecht wird.

10

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Resist zu schaffen, der das Problem des Charging löst oder  
15 zumindest vermindert und gleichzeitig eine hohe Belichtungsempfindlichkeit aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Resist mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

20 Gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen zwei notwendigen Belackungsprozessen, ist es mit der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung möglich, mit einem einzigen Belackungsprozess auszukommen. Der entstehende Lack weist neben der leichten Strukturierbarkeit  
25 bereits die nötige elektrische Leitfähigkeit auf. Der Produktionsprozess wird dadurch deutlich vereinfacht und die Kosten werden reduziert.

Ein erfindungsgemäßer Resist wird z.B. direkt auf die chrom-  
30 strukturierte Schicht einer Lithographie Maske aufgebracht und sorgt damit für optimale Ladungsableitung, während die im o.a. Stand der Technik verwendete zusätzliche leitfähige Lackschicht keine Ankontaktierung des Chroms ermöglicht, sondern nur die Oberflächenladung abführen kann. Mit dem  
35 erfindungsgemäßen Lack ist somit eine bessere Ladungsableitung möglich.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren der Zeichnungen an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. Es zeigt:

- 5 Fig. 1 eine Ausführungsform eines funktionellen Polymers mit zwei Comonomeren.

Die Ausführungsform der polymerisierbaren Zusammensetzung gemäß Fig. 1 wird in einer Materialzusammensetzung verwendet,  
10 die aus dem abgebildeten funktionellen Polymer, einer elektronensensitiven Komponente (PAG, photo acid generator) und einem Lösungsmittel besteht. Dies ist analog zu der Zusammensetzung üblicher chemisch verstärkter Resists.

- 15 Das funktionelle Polymer besteht dabei zumindest aus zwei Komponenten, von denen eine als sauer spaltbarer Lösungsinhibitor (in Fig. 1 rechts, n) dient und die zweite die elektrische Leitfähigkeit (in Fig. 1 links, m) garantiert. Dabei sind:

20

$m = 0,1$  bis  $0,9$

$n = 0,1$  bis  $0,9$  bei  $m+n=1$

$I = 1$  bis  $100$

$R_1 = H, \text{ Alkyl, Halogene, Amine, Silizium- oder}$

25

Germaniumverbindungen, mit einer Kettenlänge von bis zu sechs Kohlenstoff bzw. Silizium oder Germanium Atomen

$R_2 = H, \text{ Alkyl, Halogene, Amine, Silizium- oder}$

Germaniumverbindungen, mit einer Kettenlänge von bis zu sechs Kohlenstoff bzw. Silizium oder Germanium Atomen

30

Mit diesem Polymer wird folgende Resistmischung hergestellt:

- 35 - 70-98% Lösungsmittel (z.B. Methoxypropylacetat, Ethylacetat, Ethylactat, Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton, Methylethylketon)  
- 2-30% funktionelles Polymer

- 0,1-10% Photosäurebildner (z.B. Crivello-Salze, Triphenylsulfoniumsulfonate, Diphenyliodoniumsulfonate, Phthalimidosulfonate, ortho-Nitrobenzylsulfonate)

5 Durch Polymerisierung wird ein Resist erhalten, der insbesondere bei der Herstellung von Masken mittels Elektronenstrahlolithographie verwendbar ist. Ein typischer Lithographieprozess unter Verwendung des erfindungsgemäßen Resists sieht dabei folgendermaßen aus:

10

1. Belackung eines Maskenblanks mit o.a. Resistlösung
2. Beschreiben des Resists mit einem Elektronenstrahlschreiber
3. Ggf. nachfolgender Heizschritt
- 15 4. Entwicklung des beschreibenden Resists mit einem wässrig alkalischen Entwicklermedium (z.B. 2,38%ige wässrige Tetramethylammoniumhydroxidlösung, Standard TMAH-Entwickler)
5. Trockenätzen des Blanks in einem reaktiven Ionenplasma (RIE) mit einer Chlor/Sauerstoff-Gasmischung. Dabei wird die Chromschicht geätzt; der Fotolack wird dabei weitgehend nicht angegriffen; es wird die gleiche Struktur in das Chrom übertragen, die ursprünglich geschrieben wurde.

20

25

Grundsätzlich ist es möglich, dass auch andere Ätzverfahren zur Strukturierung des Substrats verwendbar sind. Auch ist die Anwendung des erfindungsgemäßen Resists nicht auf die Herstellung von CoG-Masken beschränkt.

30

Ausführungsbeispiel:

35

11,42g Thiophen-2-methanol (Merck) werden in 100ml Pyridin gelöst und durch Eiskühlung des Reaktionsgefäßes auf 0°C gekühlt. Innerhalb 1h werden dazu 10,45g Methacrylsäurechlorid getropft. Dann wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Mischung wird in



7

Eiswasser gegossen und mit HCl leicht angesäuert. Der abgeschiedene ölige Ester wird mit wässriger Hydrogencarbonatlösung gewaschen und als [Produkt 1] abgetrennt.

5

Löst man [Produkt 1] in 100ml Methylethylketon, erhitzt zum Sieden und tropft innerhalb 2h eine Mischung aus 14,2g Methacrylsäure-tert-butylester und 100ml Methylethylketon dazu, so polymerisiert die Mischung und ergibt nach Abkühlung und Eintropfen in 2 l Wasser ein fast farbloses Polymer, welches abfiltriert und als [Produkt 2] im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet wird.

5g [Produkt 2] werden wiederum in 70ml Methylethylketon gelöst und bei Raumtemperatur innerhalb 15 min mit einer Mischung aus 5g wasserfreiem Eisen(III)chlorid, 5g 3,4-Ethylendioxythiophen und 40ml Methylethylketon versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung unter starkem Rühren sofort in 2l Eiswasser gegeben, das erhaltene dunkelbraune Polymer abfiltriert und als [Produkt 3] wiederum im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet.

Mit [Produkt 3] wird eine Resistlösung 1 angesetzt, bestehend aus 7,2 Gew.-% -[Produkt 3], 0,8 Gew.-% Triphenylsulfoniumhexafluorpropansulfonat und 92 Gew.-% Methoxy-2-propylacetat.

Mit dem dermaßen erhaltenen Reist wird Folgender Lithographieprozess ausgeführt:

30

1. Bereitstellung eines handelsüblichen 6 Zoll CoG Maskenblanks („Chrome on Glass“, Quarzglasplatte mit aufgesputterter oder aufgedampfter Chromschicht). Dies kann ein rohes Blank sein, oder bereits schon eine vorstrukturierte Chromschicht enthalten.

35

2. Belackung dieses Blanks mit der Resistlösung 1.

3. Heizschritt (z.B. 120°C für 120s) zur Trocknung dieser Lackschicht. Dabei verdampft der Großteil des Lacklösungsmittels, es resultiert ein fester, trockener Lackfilm mit z.B. einer Schichtdicke von 0,25µm auf dem Maskenblank.

4. Beschreiben des belackten Maskenblanks mit einem Elektronenstrahl-Maskenschreiber (z.B. ETEC MEBES Serie)

5. Heizschritt (Post Exposure Bake) (z.B. 120°C für 120s) zur Fixierung des latenten geschriebenen Bildes in der Resistschicht.

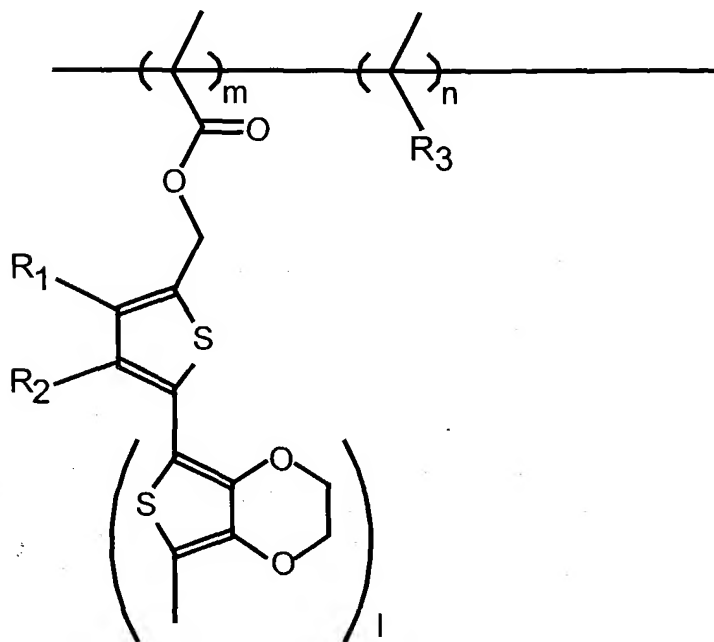
6. Behandeln des kompletten Maskenblanks mit einer wässrigen alkalischen Entwicklerlösung (z.B. 2,38% Tetramethylammoniumhydroxid in Wasser) für z.B. 60s. Während dieses Entwicklungsschrittes wird der beschriebene Bereich der Resistschicht weggelöst und entfernt.

7. Plasmaätzen des kompletten Maskenblanks zur Strukturierung des Chromschicht oder Anätzen des Quarzglassubstrates. Dies geschieht ebenfalls in einem reaktiven Ionenplasma.

Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele. Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, die von der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung, dem Resist und dem Verfahren auch bei grundsätzlich anders gearteten Ausführungen Gebrauch machen.

## Patentansprüche

1. Polymerisierbare Zusammensetzung zur Anwendung in der  
 5 Elektronenstrahlolithographie gemäß folgender Strukturformel:



worin bedeuten:

10

$m = 0,1 \text{ bis } 0,9$

$n = 0,1 \text{ bis } 0,9 \text{ bei } m+n=1$

$I = 1 \text{ bis } 100$

$R_1 = \text{H, Alkyl, Halogene, Amine, Silizium- oder}$

15 Germaniumverbindungen, mit einer Kettenlänge von bis zu sechs Kohlenstoff bzw. Silizium oder Germanium Atomen

$R_2 = \text{H, Alkyl, Halogene, Amine, Silizium- oder}$

Germaniumverbindungen, mit einer Kettenlänge von bis zu sechs Kohlenstoff bzw. Silizium oder Germanium Atomen

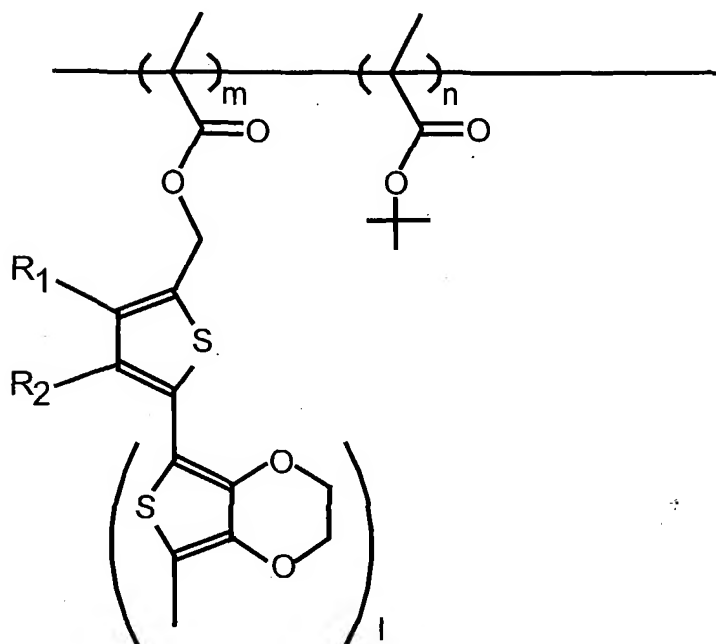
20  $R_3 = \text{organische abspaltbare Schutzgruppe,}$

wobei  $R_1, R_2, R_3$  gleich oder verschieden sein können.

10

2. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_3$  eine organische sauer abspaltbare Schutzgruppe ist.

5 3. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch folgende Strukturformel:



10  $m = 0,1$  bis  $0,9$

$n = 0,1$  bis  $0,9$  bei  $m+n=1$

$I = 1$  bis  $100$

$R_1 = H$ , Alkyl, Halogene, Amine, Silizium- oder Germaniumverbindungen, mit einer Kettenlänge von bis zu sechs

15 Kohlenstoff bzw. Silizium oder Germanium Atomen

$R_2 = H$ , Alkyl, Halogene, Amine, Silizium- oder Germaniumverbindungen, mit einer Kettenlänge von bis zu sechs Kohlenstoff bzw. Silizium oder Germanium Atomen

20 wobei  $R_1$ ,  $R_2$  gleich oder verschieden sein können.

4. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das  $R_3$  eine tert-Alkylester, eine tert-Butoxycarbonyloxy, eine Acetal,

Tetrahydrofuranyl oder eine Tetrahydropyranyl Funktion aufweist.

5. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_3$  ein tert-Butylester ist.

6. Polymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das neben den beiden Polymereinheiten (Comonomeren) noch weitere Einheiten enthalten sind (Ter- oder Quarterpolymer).

7. Polymer hergestellt durch Polymerisation einer der Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Resist, dadurch gekennzeichnet, dass diese neben dem Polymer nach Anspruch 7 zusätzlich mindestens ein organisches Lösungsmittel, mindestens ein photo- oder elektronenstrahlempfindliches Additiv enthalten.

9. Resist nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch einen Anteil zwischen 2 und 30% an Polymer nach Anspruch 6, einem Anteil eines Lösungsmittels zwischen 70 und 98% und einen Anteil von 0,1 bis 10 % Photosäurebildner.

10. Resist nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Methoxypropylacetat, Ethylacetat, Ethylactat, Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton und / oder Methylethylketon ist.

11. Resist nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Photosäurebildner ein Crivello-Salz, Triphenylsulfoniumsulfonat, Diphenyliodoniumsulfonat, Phthalimidiumsulfonat und / oder ortho-Nitrobenzylsulfonat ist.

12

12. Resist nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 11, gekennzeichnet durch einen Anteil aus 50-98% 1-Methoxy-2-propansulfonat und / oder 0,1 - 10 %

Triphenylsulfoniumhexafluorpropansulfonat.

5

13. Resist nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12 zur Verwendung in einem Elektronenstrahlschreibverfahren.

10

14. Lithographieverfahren zur Herstellung einer Struktur auf einem Substrat, insbesondere einer Struktur für eine Lithographiemaske für die Herstellung von Halbleiterbauelementen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Resist nach mindestens einem der Ansprüche 8 bis 12 verwendet wird.

15

15. Lithographieverfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass

20

a) ein Maskenblank mit einem Resist nach Anspruch 8 belackt wird,

b) Beschreiben des Resists mit einem Elektronenstrahlschreiber,

25

c) Entwicklung der durch das Beschreiben erzeugten Struktur im Resist,

d) Trockenätzen des Maskenblanks.

30

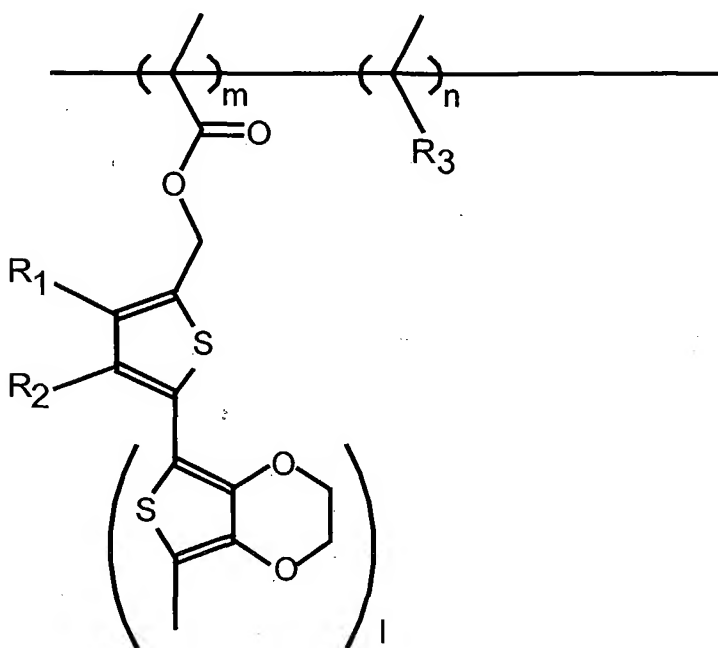
16. Lithographieverfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Beschreiben des Resists ein Heizschritt durchgeführt wird.

## Zusammenfassung

## Polymerisierbare Zusammensetzung, Resist und Verfahren zur Elektronenstrahlolithographie

5

Die Erfindung betrifft eine polymerisierbare Zusammensetzung zur Anwendung in der Elektronenstrahlolithographie gemäß folgender Strukturformel:



10

worin bedeuten:

$m = 0,1$  bis  $0,9$

15  $n = 0,1$  bis  $0,9$  bei  $m+n=1$

$I = 1$  bis  $100$

$R_1 = H$ , Alkyl, Halogene, Amine, Silizium- oder Germaniumverbindungen, mit einer Kettenlänge von bis zu sechs Kohlenstoff bzw. Silizium oder Germanium Atomen

20  $R_2 = H$ , Alkyl, Halogene, Amine, Silizium- oder Germaniumverbindungen, mit einer Kettenlänge von bis zu sechs Kohlenstoff bzw. Silizium oder Germanium Atomen

$R_3 =$  organische abspaltbare Schutzgruppe

14

Die Erfindung betrifft ferner ein Resist und ein Verfahren unter Verwendung des Resists. Durch die Verwendung der polymerisierbaren Zusammensetzung in einem Resist verringert oder verhindert das Charging eines Substrates bei hoher

5 Belichtungsempfindlichkeit.



Fig. 1

